

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

LEGAL  
STATUS

1 / 1

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-194250

(43)Date of publication of application : 10.07.2002

(51)Int.Cl.

C09D 4/02  
C08F 2/46  
C08F290/00  
C08J 7/04  
C09D 5/00  
C09D133/00  
// C08L101:00

(21)Application number : 2000-396790

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 27.12.2000

(72)Inventor : TERAUCHI MAKOTO  
HOSOKAWA NORITAKA

(54) ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COATING COMPOSITION AND MATERIAL  
HAVING CURED COATING FILM OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an active energy ray-curable coating composition curable by irradiation with an active energy ray even in the case of a single layer or a relatively thin film thickness and capable of forming a coating film excellent in hardness, abrasion resistance and transparency and, if required, excellent further in antistaticity.

SOLUTION: The active energy ray-curable coating composition comprises a polyfunctional acrylate (A) bearing in the molecule at least 6 acryloyl groups and no alkylene ether group, an acrylate (B) bearing in the molecule 2-5 acryloyl groups and no alkylene ether group, an acrylate (C) bearing in the molecule an acryloyl group and an alkylene ether group, and a (meth)acrylic polymer (D) bearing in the molecule an acryloyl group and/or a methacryloyl group, the weight ratio of (A)-(D) is such that (A):(B)=20:80 to 70:30, (C):(D)=10:90 to 90:10 and ((A)+(B))/((C)+(D))=65:35 to 95:5.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194250

(P2002-194250A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 F 0 0 6
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	4 J 0 1 1
290/00		290/00	4 J 0 2 7
C 0 8 J 7/04	C E R	C 0 8 J 7/04	C E R K 4 J 0 3 8
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-396790 (P2000-396790)

(22) 出願日 平成12年12月27日 (2000.12.27)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 寺内 真

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 細川 範孝

三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

(74) 代理人 100095843

弁理士 釜田 淳爾 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性被覆組成物及び該組成物の硬化被膜を有する材料

(57) 【要約】

【課題】 単層又は比較的薄い膜厚であっても活性エネルギー線を照射することにより硬化し、卓越した硬度・耐摩耗性、透明性を有し、必要に応じて優れた帯電防止性をも有する被膜を形成することができる活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供すること。

【解決手段】 分子内に6個以上のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しない多官能アクリレート (A)、分子内に2～5個のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しないアクリレート (B)、分子内にアクリロイル基及びアルキレンエーテル基を有するアクリレート (C)、及び分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する (メタ) アクリル系重合体 (D) を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物であって、前記 (A) ～ (D) の重量比は、  
(A) : (B) = 20 : 80 ～ 70 : 30、(C) : (D) = 10 : 90 ～ 90 : 10 であり、((A) + (B)) / ((C) + (D)) = 65 : 35 ～ 95 : 5 の前記組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内に 6 個以上のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しない多官能アクリレート (A)、分子内に 2～5 個のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しないアクリレート (B)、分子内にアクリロイル基及びアルキレンエーテル基を有するアクリレート (C)、及び分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する (メタ) アクリル系重合体 (D) を含む活性エネルギー線硬化性被覆組成物であって、前記 (A)～(D) の重量比は、

(A) : (B) = 20 : 80～70 : 30、(C) : (D) = 10 : 90～90 : 10 であり、((A)+(B)) / ((C)+(D)) = 65 : 35～95 : 5 であることを特徴とする前記組成物。

【請求項 2】 前記多官能アクリレート (A) として、ジペンタエリトリールヘキサアクリレートを含む請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項 3】 前記アクリレート (B) として、ジペンタエリトリールペンタアクリレートと、分子内に 2～5 個のアクリロイル基を有し、かつ OH 基を有しない (メタ) アクリレートとを含む請求項 1 又は 2 に記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項 4】 前記アクリレート (C) として、分子内に 2～24 個のアルキレンエーテル基と、1～4 個のアクリロイル基とを有するアクリレートを含む請求項 1～3 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項 5】 前記 (メタ) アクリル系重合体 (D) として、分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基と四級アンモニウム塩基とを有する (メタ) アクリル系重合体を含む請求項 1～4 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物であって、該組成物を樹脂基材に塗布して活性エネルギー線を照射して得られた硬化物の表面抵抗値が  $1 \times 10^{12} \Omega$  以下である前記組成物。

【請求項 6】 前記 (メタ) アクリル系重合体 (D) として、分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基、及び窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位、並びに四級アンモニウム塩基を有する (メタ) アクリル系重合体を含む請求項 1～4 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物であって、該組成物を樹脂基材に塗布して活性エネルギー線を照射して得られた硬化物の表面抵抗値が  $1 \times 10^{12} \Omega$  以下である前記組成物。

【請求項 7】 請求項 1～6 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物が、さらに前記 (A)～(D) 以外の成分として、単官能アクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、エステルアクリレート、ポリシロキサン、無機酸化物ゾル、及び金属アルコキシドから選択される少なくとも 1 種を含有する

請求項 1～6 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を適用し、活性エネルギー線を照射させることによって形成される硬化被膜を有する材料。

【請求項 9】 前記材料がフィルム、シート又は樹脂板である請求項 8 に記載の材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、卓越した硬度・耐摩耗性、透明性、優れた耐汚染性、特に耐指紋性を有し、かつ必要に応じて優れた帯電防止性及び剥離性を持たせることができる硬化被膜を形成しうる活性エネルギー線硬化性被覆組成物に関する。また本発明は、卓越した硬度、耐摩耗性、透明性及び優れた耐指紋性を有する硬化被覆を有する材料 (特にフィルム、シート及び樹脂板) に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 今日、プラスチック製品、例えばポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ABS、MS 樹脂、AS 樹脂等のスチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、トリアセチルセルロース等の酢酸セルロースなどの樹脂基材は、その優れた軽量性、易加工性、耐衝撃性等から、容器、インストルメントパネル、包装材、各種ハウジング材、光ディスク基板、プラスチックレンズ、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ等の表示機器の基材等として種々の用途に用いられている。

【0003】 しかしながら、これらのプラスチック製品は表面硬度が低いため傷つきやすい。このためポリカーボネートやポリエチレンテレフタレートのような透明な樹脂は、繰り返し使用することによって樹脂本来の透明性や外観が著しく損なわれるという欠点があり、特に耐摩耗性を必要とする分野におけるプラスチック製品の使用を困難なものとしている。

【0004】 そこで、上記プラスチック製品の表面に耐摩耗性を付与する目的で、活性エネルギー線硬化性ハードコート材料 (被覆材) が提供されている。しかしながら、市販の活性エネルギー線硬化性ハードコート材料の硬化層は、表面固有抵抗値が高いため静電気が発生しやすいという欠点がある。発生した静電気は製品への埃やチリなどの付着を促進するため、製品的美観や透明性を損なう原因となっていた。

【0005】 このような耐摩耗性及び静電気の発生に伴う埃やチリの付着という問題点を回避するため、これまでにプラスチック製品の表面に耐摩耗性及び帯電防止性を有する被覆を与えることのできる活性エネルギー線硬化性被覆材の塗布方法が種々検討されてきた。そして、上記プラスチック製品の表面側に耐摩耗性を有する帯電

防止層を設けるとともに、裏面側に粘着層を有する透明フィルムを貼り付ける方法も考案されてきた。しかしながら、これらの従来の方法では依然として耐摩耗性は不十分であった。

【0006】そこで最近では、従来の方法よりも優れた硬度及び耐摩耗性を実現することのできる活性エネルギー線硬化性コーティング剤が種々提案されている。例えば、特開平11-309814号公報では、樹脂基材の表面にコーティング剤を2層以上被覆し、その最外層にポリシラザンのような無機系の被膜形成性コーティング剤を用いることにより、耐摩耗性を大幅に向上することのできる透明被覆成形品が開示されている。しかし、この被覆成形品表面に使用される被覆剤は無機系コーティング剤であるため、厚膜化が困難であり、かつ2層以上の塗布を必要とするために生産性が悪い、といった問題があった。

【0007】また、弾性率の異なるコーティング剤を2層以上被覆することにより、硬度及び耐摩耗性の向上を図る検討もなされている。例えば、特開2000-52472号公報では、1層目のコーティング剤よりも2層目のコーティング剤の弾性率を大きくすることにより、硬度の高いコーティング膜が得られることが示されている。また、特開2000-214791号公報では、1層目のコーティング剤よりも2層目のコーティング剤の弾性率を小さくすることにより、硬度の高い被覆膜が得られることが示されている。これらの被膜剤は、いずれも衝撃吸収と応力集中を回避することにより、見かけ上の硬度を上昇することができるものである。しかしながら、被覆膜の総厚が10 $\mu$ m以上になる上、2層以上の塗布が必要となるため生産性が悪いという問題があった。

【0008】さらに、特開2000-219845号公報では、1層目にメタクリル系重合体を塗布し、2層目にコロイダルシリカと特定シリケートの加水分解縮合物からなるオルガノシロキサン樹脂を硬化した塗膜層を積層することにより、膜の総厚みが10 $\mu$ m以下の優れた耐摩耗性を有する被膜が実現され得ることが開示されている。しかし、この技術では2層以上の塗布が必要となるため、依然として問題があった。

【0009】その一方で、単層塗布でも優れた硬度及び耐摩耗性を実現し得る被覆剤も種々検討されている。例えば、特開平5-287215号公報及び特開平9-100111号公報に記載されているように、多官能アクリレートとコロイダルシリカを反応させた化合物をベースとする活性エネルギー線硬化性コーティング剤は、従来の有機・無機複合コーティング剤に比べて単層塗布でも硬度や耐摩耗性のある程度改善された。しかしながら、帯電防止性は低く、依然として埃やチリが付着しやすいという問題があった。

【0010】また、特開2000-15734号公報に

は、ウレタンアクリレートオリゴマーのような低弾性率成分を多官能アクリレートに配合した被覆剤を用いることにより、硬度の向上を図ることが検討されている。そして、その被覆にITO（インジウム・酸化錫）層等の導電層とSiO<sub>2</sub>層等の無機層を多層コートすることにより、帯電防止性を付与することが可能であることが示されている。しかし、この技術では帯電防止層を含めると依然として多層コートを必要とするため、生産性において依然として問題が多い。

【0011】また、帯電防止性を付与したコート剤として、例えば、特開平10-279833号公報や特開2000-80169号公報に示されるように、四級アンモニウム塩構造のような有機カチオン性物質を配合する技術が知られている。また、特開2000-95970号公報に示されるような有機スルホン酸塩のようなアニオン性物質を配合する技術も知られている。その他、無機導電性フィラーを分散させる技術、有機 $\pi$ 電子共役ポリマーを配合する技術等も検討されている。しかしながら、これらの技術を以ってしても、硬度や耐摩耗性については十分に高いとは言い難かった。また有機カチオン性物質はコロイダルシリカと均一配合が困難であり、有機アニオン性物質は有機溶媒への溶解性が低く透明性が低下する等の問題もあり、一層の高硬度化と帯電防止性を両立する上で妨げとなっているという問題があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】かくして本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、本発明の解決課題は、単層又は比較的薄い膜厚であっても活性エネルギー線を照射することにより硬化し、卓越した硬度・耐摩耗性、透明性を有し、必要に応じて優れた帯電防止性を有する被膜を形成することのできる活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供することにある。また、本発明の別の解決課題は、卓越した硬度・耐摩耗性、透明性及び優れた耐指紋性を有する硬化被覆を有する材料（特にフィルム、シート及び樹脂板）を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、6官能以上の多官能アクリレートのみからなる化合物に紫外線等の比較的低エネルギーの活性エネルギー線を照射しても、反応率は良好ではなく、無機系の耐摩耗性コーティング剤に匹敵する硬度を実現し得ない事実を確認した。そこで、本発明者らは、卓越した硬度及び耐摩耗性のある活性エネルギー線硬化性被覆を得るため、従来の常識とは逆に、2～5官能の多官能アクリレート及びアルキレンエーテル基を有するアクリレートを特定の組成範囲で配合することにより、耐摩耗性及び鉛筆硬度が向上することを見出した。さらに本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、これらのアクリレートと活性エネルギー線照射時に反応し得るアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する（メタ）アクリロイル系重合体を共存させると、紫

外線のような比較的低エネルギーの活性エネルギー線の照射であっても、耐摩耗性及び鉛筆硬度が向上することを確認した。そして、このような組成物の卓越した硬度及び耐摩耗性は、単層や比較的薄い膜厚であっても付与することが可能であり、加えてその重合体に4級アンモニウム塩構造のような帯電防止性付与基を導入すると、アルキレンエーテル基との相乗効果により高い帯電防止性をも実現できることを確認し、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、分子内に6個以上のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しない多官能アクリレート (A)、分子内に2～5個のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しないアクリレート (B)、分子内にアクリロイル基及びアルキレンエーテル基を有するアクリレート (C)、及び分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する(メタ)アクリル系重合体 (D) を含む組成物であって、前記 (A) ～ (D) の重量比は、(A) : (B) = 20 : 80 ～ 70 : 30、(C) : (D) = 10 : 90 ～ 90 : 10であり、((A)+(B))/((C)+(D)) = 65 : 35 ～ 95 : 5である活性エネルギー線硬化性被覆組成物を提供する。

【0015】前記多官能アクリレート (A) として、ジペンタエリトリールヘキサアクリレートを含んでもよい。また、前記アクリレート (B) として、ジペンタエリトリールペンタアクリレートと、分子内に2～5個のアクリロイル基を有し、かつOH基を有しない(メタ)アクリレートとを含んでもよい。また、前記アクリレート (C) として、分子内に2～24個のアルキレンエーテル基と、1～4個のアクリロイル基とを有するアクリレートを含んでもよい。また、前記(メタ)アクリル系重合体 (D) として、分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基と四級アンモニウム塩基とを有する(メタ)アクリル系重合体、或いは分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基、及び窒素原子を介して主鎖に結合するオルガノポリシロキサン単位、並びに四級アンモニウム塩基を有する(メタ)アクリル系重合体を含むものであってもよい(ただし、その組成物を樹脂基材に塗布して活性エネルギー線を照射して得られた硬化物の表面抵抗値は $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下である)。本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物は、さらに前記 (A) ～ (D) 以外の成分として、単官能アクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、エステルアクリレート、ポリシロキサン、無機酸化物ゾル、及び金属アルコキシドから選択される少なくとも1種を含有していてもよい。

【0016】また、本発明は、活性エネルギー線硬化性被覆組成物を適用し、活性エネルギー線を照射させることによって形成される硬化被膜を有する材料を提供する。この材料は、フィルム、シート又は樹脂板であって

もよい。

【0017】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物は、これを樹脂基材に塗布して、紫外線や電子線などの活性エネルギー線を照射すると、反応率が高くなり、高架橋密度化が促進される。これに伴い、硬度の向上と、被膜への靱性付与による脆さ改良の相乗効果を奏し、膜厚5  $\mu\text{m}$ 以下の比較的薄い被膜であっても、透明性を損なうことなく、卓越した硬度及び耐摩耗性を付与し得る。さらにアクリル系重合体に、特定構造の4級アンモニウム塩構造含有重合体を用いれば、優れた帯電防止性をも同時に付与することが可能となる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下において、本発明の実施の形態について詳細に説明する。まず、本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を構成する各成分について説明し、その後に該組成物の応用について説明する。

【0019】分子内に6個以上のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しない多官能アクリレート (A)

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を構成するアクリレート (A) は、1分子内に6個以上のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しない多官能アクリレートであれば、特に制約されない。このようなアクリレートとしては、例えば、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート(通常はジペンタエリトリールペンタアクリレートとの混合物として入手可能)、6官能以上のウレタンアクリレート(例えば新中村化学社のNKオリゴU-15HA等)、6官能以上のポリエステルアクリレート、テトラカルボン酸二無水物とOH基を有する多官能アクリレート(例えば、ペンタエリトリールアクリレートなど)の付加物からなる6官能以上のアクリレート誘導体などを挙げることができる。好ましくは、比較的小さい分子量で6個以上のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しない多官能アクリレートであり、さらに好ましくはジペンタエリトリールヘキサアクリレートである。

【0020】なお、本明細書において、単に「アクリレート」というときは、(メタ)アクリル系重合体を含まないアクリレートを意味する。また「アルキレンエーテル基」というときは、 $-(CH_2)_n-O-$  ( $n=2\sim 5$ ) 又は $-(CH_2CHR)-O-$  (Rは炭素数1～4のアルキル基) であり、アルキレンオキシドを開環付加して導入し得るものを意味する。

【0021】分子内に2～5個のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しないアクリレート (B)

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を構成するアクリレート (B) は、前記アクリレート (A) と組み合わせる使用することにより、反応率を高めることが可能である。したがって、アクリレート (B) は、実際に

組成物間の架橋度を上げたり、被膜に韌性を付与するのに有効である。このアクリレート (B) としては、1 分子内に 2~5 個のアクリロイル基を有し、かつアルキレンエーテル基を有しない多官能アクリレートであれば、特に制限がない。このようなアクリレートとしては、例えば、ジアクリレートであるヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の脂肪族ジオールジアクリレート、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートなどの脂環式ジオールジアクリレート；トリアクリレートとしては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ジトリメチロールプロパントリアクリレート等の多官能の脂肪族アルコール類のトリアクリレート、；テトラアクリレートとして、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ジペンタエリトリールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、多官能の脂肪族アルコール類のテトラアクリレート、；ペンタアクリレートとして、トリメチロールプロパン 3 量体のペンタアクリレート、多官能の脂肪族アルコール類のペンタアクリレートなどを挙げることができる。

【0022】硬度と透明性を維持しながら架橋度を向上し、韌性を付与するという観点からは、ジペンタエリトリールペンタアクリレートと、分子内に 2~5 個のアクリロイル基を有し、かつ OH 基を有しない (メタ) アクリレートが好ましく、トリメチロールプロパントリアクリレートやペンタエリトリールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートなどがさらに好ましい。

【0023】分子内にアクリロイル基及びアルキレンエーテル基を有するアクリレート (C)

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を構成するアクリレート (C) は、前記アクリレート (A) 及び

(B) を組み合わせて使用することにより、反応率を高め、被膜に韌性を付与するのに有効である。また、後述する分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する (メタ) アクリル系重合体 (D) 成分のポリマーに帯電防止性付与基が含まれる場合には、その基とアルキレンエーテル基における相乗効果により、高レベルでの帯電防止性を実現することが可能となる。このようなアクリレート (C) としては、単官能アクリレートとして、フェノール、クミルフェノール、クレゾール、ヒドロキシビフェニル等のフェノール性 OH 基へのエチレンオキシド付加体のアクリレート (エチレンオキシド付加量：1 分子あたり 2~40 分子)、脂肪族アルコールや脂環式アルコールのアルキレンオキシド付加体のアクリレート；2 官能アクリレートとして、ビスフェノール A のエチレンオキシド付加体ジアクリレート、ビスフェノール A のプロピレンオキシド付加体ジアクリレート；3 官能アクリレートとして、イソシアヌル酸のエチ

レンオキシド付加体のトリアクリレート、トリメチロールプロパンのエチレンオキシド付加体のトリアクリレート；4 官能アクリレートとして、ペンタエリスリトールのエチレンオキシド付加体のテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンのエチレンオキシド付加体のテトラアクリレートなどを挙げることができる。

【0024】また、アクリレート (C) は、分子内に 2~24 個のアルキレンエーテル基と、1~4 個のアクリロイル基を有するアクリレートであることもできる。この場合のアクリレート (C) は、分子内に 1 分子あたり 2~24 個のアルキレンエーテル基と、1~4 個のアクリロイル基を有するアクリレート類であれば特に制約されない。分子内に 1 個のアルキレンエーテル基しか有しない場合には、アルキレンエーテル基導入による上記の効果はあまり発現されない傾向がある。一方、分子内に 25 個を超えるアルキレンエーテル基を有する場合には、硬度が低下してしまう傾向がある。

【0025】分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有する (メタ) アクリル系重合体 (D)

本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物を構成する (メタ) アクリル系重合体 (D) は、上記アクリレート (A)、(B) 及び (C) と組み合わせて使用することにより、被膜の韌性を向上することができる。また、帯電防止性を付与するために、(メタ) アクリル系重合体 (D) は、4 級アンモニウム塩構造等の帯電防止性付与基を含有させることもできる。さらに、(メタ) アクリル系重合体 (D) は、分子内にアクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を含有するため、活性エネルギー線照射時に他のアクリレート成分と共重合して硬化するため、優れた透明性等を実現することができる。

【0026】このような (メタ) アクリル系共重合体 (D) は、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を有し、かつ共重成分として (メタ) アクリレートを含んでいれば特に限定されない。このような (メタ) アクリル系重合体としては、例えば、複数の (メタ) アクリレートとヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの共重合体に、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を含有するイソシアネートを付加させて、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を含有させた共重合体 (D1)；1 種以上の (メタ) アクリレート、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、及びスチレン誘導体等のビニル基含有芳香族化合物の共重合体に、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を含有するイソシアネートを付加させて、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を含有させた共重合体 (D2)；1 種以上の (メタ) アクリレート類、グリシジル (メタ) アクリレート等のエーテル基含有 (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、及びスチレン誘導体等のビニル基含有芳香族化合物の共重合体に、アクリロイル酸及び／又はメタクリル酸を付加さ

せ、アクリロイル基またはメタクリロイル基を含有させた共重合体 (D3)、などを挙げることができる。これらのうち、(D1) タイプの共重合体で、帯電防止性付与基を有するものについては、さらに以下のようなものが好ましい。

【0027】側鎖にアクリロイル基及び四級アンモニウム塩基を有する重合体 (D1-1)

この重合体は、1分子中に1個のラジカル重合性基及び水酸基を有する化合物 (a1) と、3級アミノ基を有する (メタ) アクリル酸エステル類 (a2) と、該 (a1) 及び (a2) と共重合し得る他の (メタ) アクリル酸エステル類 (a3) とを共重合して得た水酸基含有重合体組成物に、アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物 (a4) を付加して、側鎖にアクリロイル基を有する重合体 (a5) を得た後、アルキル化剤 (a6) を前記 (a2) 由来の3級アミノ基に付加することにより得ることができる。

【0028】1分子中に1個のラジカル重合性基と水酸基とを有する化合物 (a1) としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性-2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2- (メタ) アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸などを挙げるができる。

【0029】3級アミノ基を有する (メタ) アクリル酸エステル類 (a2) としては、(メタ) アクリル酸と N, N-ジアルキルアミノアルキルアルコールのエステル、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジブチルアミノエチルメタクリレート等を挙げるができる。

【0030】前記 (a1) 及び (a2) と共重合し得る他の (メタ) アクリル酸エステル類 (a3) は、分子内に1個のラジカル重合性基を有しており、このような (a3) としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ペンジル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、シアノエチル (メタ) アクリレート、グリジル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、重合性シラン (例えば、トリメトキ

シシリルプロピル (メタ) アクリレート、トリエトキシシリルプロピル (メタ) アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル (メタ) アクリレート等)、重合性フルオロアルキル化合物 (例えば、トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、ペンタフルオロプロピル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロオクチル) エチル (メタ) アクリレート等)などを挙げるができる。

【0031】次にアクリロイル基とイソシアネート基を有する化合物 (a4) としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの水酸基を有するアクリレートと、トリレンジイソシアネート、イソホレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物のモル比 1:1 の付加体を挙げるができる。

【0032】前記 (a1)、(a2) 及び (a3) を共重合する際の (a1) の使用量は、共重合性単量体 100 重量%中、1~40 重量%であることが好ましく、3~15 重量%であることがより好ましい。1 重量%以下では、十分な透明性及び密着性を発揮できない傾向がある。一方、40 重量%以上では、重合時又は (a4) 付加時に架橋ゲル化しやすい傾向がある。また、(a2) + (a3) の使用量は、60~99 重量%であることが好ましく、85~97 重量%であることがより好ましい。また (a1)、(a2) 及び (a3) を共重合する際に (a3) を2種以上用いても良い。(a2) と (a3) との重量比は、(a2) : (a3) = 10 : 90~98 : 2 であることが好ましく、(a2) : (a3) = 50 : 50~96 : 4 であることがより好ましい。

【0033】上記 (a1)、(a2) 及び (a3) の共重合は、溶剤中で通常のラジカル重合開始剤を用いて行われる。このような溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、2-メトキシエチルアセタート、2-エトキシエチルアセタート、2-ブトキシエチルアセタート等のエーテルエステル類が挙げられ、またこれらを混合して使用することもできる。

【0034】上記 (a1)、(a2) 及び (a3) の共

重合反応に使用するラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシドなどの有機過酸化物、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物が好適に使用される。重合液中の(a 1)ないし(a 3)の濃度は、通常10~60重量%であり、重合開始剤は、通常単量体混合物に対し、好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは0.3~2重量%の量で使用される。

【0035】上記(a 1)、(a 2)及び(a 3)の共重合体(a 5)に、アクリロイル基及びイソシアネート基を有する化合物(a 4)を付加させて得られる、側鎖にアクリロイル基を有する共重合体は、共重合体(a 5)と(a 4)成分とを、共重合体(a 5)の水酸基(-OH基)/ (a 4)成分のイソシアネート基(-NCO基)  $\geq 1$ の割合で混合し、60~110℃で1~20時間攪拌することにより得られる。本反応においては、反応中のアクリロイル基による重合を防止するために、例えばヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、*p*-*t*-ブチルカテコール、フェノチアジンなどの重合禁止剤を使用するのが好ましく、その使用量は反応混合物に対して、好ましくは0.01~1重量%、より好ましくは0.05~0.5重量%である。また、反応を促進するために、例えばジブチルスズジラウレートや1, 4-ジアザビスクロ[2. 2. 2]オクタンのような公知の反応触媒を添加してもよい。

【0036】側鎖にアクリロイル基を有する共重合体(a 5)を、さらにアルキル化剤(4級化剤)で4級アンモニウム塩にすることで目的の重合体(a 6)が得られる。アルキル化剤(4級化剤)としては、例えば、メチルクロリド(塩化メチル)、ブチルクロリド(塩化ブチル)などのアルキルクロリド、メチルブロミド(臭化メチル)、メチルヨード(ヨウ化メチル)、ベンジルクロリド(塩化ベンジル)、クロロ酢酸誘導体等のハロゲン化合物、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、などのアルキル硫酸エステル、*p*-トルエンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸メチルなどのスルホン酸エステルなどを挙げることができる。

【0037】重合体中の3級アミン部分を4級化剤で4級アンモニウム塩にする反応は、3級アミンと4級化剤とを等モル配合し、20~80℃で1~20時間攪拌することにより行うことができる。4級化の反応を行うにあたっては、溶剤の親水性を上げる為に、アルコール類(メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノールなど)、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール等のエーテル類、水又はこれらの混合物を添加しておくことが望ましい。

【0038】側鎖にアクリロイル基単位、窒素原子を介して主鎖に結合するポリシロキサン基および四級アンモニウム塩基構造を有する重合体(D-2)

この重合体は、前記重合体(a 6)にアミノ基含有オルガノポリシロキサンを付加することにより得られる。アミノ基含有オルガノポリシロキサンとしては、アミン等量が500~10000のポリアルキルアミノアルキルポリシロキサンが好ましい。この化合物をアクリロイル基にマイケル付加する反応は、アクリロイル基/アミノ基 > 1の割合で混合し、60~110℃で1~20時間攪拌することにより行われる。この反応によって前記重合体(a 6)中のアクリロイル基の他に、新たにアクリロイル基及びアミノ基を有するオルガノポリシロキサン単位を導入することができる。

【0039】本発明の活性エネルギー硬化性被覆組成物において、前記多官能アクリレート(A)とアクリレート(B)との使用量の重量比は、(A):(B)=20:80~70:30である。前記多官能アクリレート(A)が20未満では、架橋度が低くなりすぎ、十分な硬度は得られない。一方、前記多官能アクリレート(A)が70より多くなると、立体障害が大きすぎて、十分な反応率が得られないため、良好な硬度が得られない。

【0040】また、前記アクリレート(C)と前記(メタ)アクリル系重合体(D)との使用量の重量比は、(C):(D)=10:90~90:10である。前記アクリレート(C)が10未満又は90より多くなると、十分な硬度改良効果が得られない。また、(A)+(B)と、(C)+(D)との使用量の重量比は、((A)+(B)):((C)+(D))=65:35~95:5である。前記(A)+(B)が65未満では、架橋度が低くなりすぎ、十分な硬度が得られない。また(A)+(B)が95より多くなると、十分な硬度改良効果が得られない。

【0041】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物の硬化に際し、活性エネルギー線として紫外線を用いる場合には、光重合開始剤が用いられる。光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、ミヒラーズケトン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等が挙げられ、これらの光重合

開始剤は2種以上を適宜に併用することもできる。光重合開始剤の添加は、前記(A)～(D)成分の和に対して10重量%以下とし、1～5重量%で用いることが好ましい。

【0042】本発明のエネルギー線活性被覆組成物は、上記(A)～(D)成分以外の成分として、さらに他の重合性単量体(E)や、他の重合体(F)及び無機性改質成分(G)等を含むことができる。重合性単量体

(E)としては、例えば、単官能アクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、エステルアクリレート等を挙げることができる。また他の重合体

(F)としては、例えば、ポリシロキサンを挙げることができる。さらに無機性改質成分(G)としては、金属酸化物ゾル、無機酸化物ゾル、又は金属アルコキシド等を挙げることができる。該(G)成分をさらに具体的に例示すれば、金属酸化物ゾル又は無機酸化物ゾルとしては、シリカ、 $\text{TiO}_2$ 、酸化スズ、酸化ジルコニウム、フッ化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化亜鉛、酸化タングステン、 $\text{ITO}$ 、導電性複合酸化物、等の酸化物ゾルなどが挙げられる。また、金属アルコキシドとしては、シリケート(テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン又はこれらをベースにしたオリゴマーなど)、チタネート(テトラブトキシチタン、テトラプロポキシチタンなど)、ジルコネート(テトラブトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウムなど)等を例示することができる。なお、上記(E)～(G)のいずれも上記したものに限定されるわけではなく、他の成分を含むこともできる。

【0043】上記(E)～(G)の重量%としては、重合性単量体(E)は20重量%以下、他の重合体(F)は10重量%以下、無機性改質成分(G)は50重量%以下にすることが好ましい。また、これらの2種以上を併用する場合には、(E)+(F)+(G)で50重量%以下とすることが好ましい。これら範囲を超えて存在させると、硬度が損なわれたり、外観が悪化したりするので好ましくない。

【0044】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物には、被膜物性を改良する目的で紫外線吸収剤(例えば、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、シアノアクリレート系紫外線吸収剤)、酸化防止剤(例えば、ヒンダードフェノール系、硫黄系、リン系酸化防止剤)、光安定剤(例えば、ヒンダードアミン系光安定剤)、ブロッキング防止剤、スリッパ剤、レベリング剤など、この種の組成物中に配合される種々の添加剤を被膜に形成する際に、それぞれ0.01～2重量%の割合で配合することができる。また、本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物では、さらに被覆組成物の粘度調整のため重合体の製造の際に用いた溶剤と同一のものを使用することができる。

【0045】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成

物は、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、MS樹脂やAS樹脂やABSなどのスチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、トリアセチルセルロース等の酢酸セルロースなどの樹脂基材に直接、あるいは他の硬化性樹脂層(熱硬化性樹脂、活性エネルギー線硬化性樹脂)、無機酸化物層、無機物や金属の蒸着層などの他の皮膜で覆われている樹脂基材に、デIPPING法、フローコート法、スプレー法、バーコート法、及びグラビアコート、ロールコート、ブレードコート、及びエアナイフコートなどの塗工器具による塗工方法で、溶剤乾燥、活性エネルギー線照射後、プラスチック基材表面に1～50 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～20 $\mu\text{m}$ の膜厚の被膜が得られるよう塗工することができる。

【0046】次いで、塗布した被覆組成物層を架橋硬化するために、キセノンランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、カーボンアーク灯、タングステンランプなどの光源から発せられる紫外線、又は通常20～2000kVの電子線加速器から取り出される電子線、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線などの活性エネルギー線を照射し、硬化させて被膜を形成し得る。

【0047】樹脂基材に本発明の被膜組成物を塗布し活性エネルギー線を照射させて得られた硬化物は、500g荷重、100回転でのテーバー摩耗試験前後のヘイズ変化が3未満であることが好ましい。また、この硬化物の表面抵抗値は、前記厚さ1～50 $\mu\text{m}$ 程度の被膜において、 $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^{11} \Omega$ 以下であることがより好ましい。

【0048】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組成物は、特定の塗布方法及び活性エネルギー線照射により各種の被膜を有する材料として形成することができる。このような被膜を有する材料としては、例えば、表面に耐傷付き処理及び/又は同時に帯電防止性及び耐指紋性を付与した機能性ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、PMMA、MS樹脂、トリアセチルセルロース等の各種の材料を挙げることができ、フィルム材、シート材、樹脂板として用いることができる。

【0049】

【実施例】以下に合成例及び実施例を記載し、本発明をさらに詳細に説明する。以下の合成例及び実施例に記載される成分、割合、手順等は、本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に記載される具体例に限定されるものではない。なお、合成例及び実施例に記載される「部」及び「%」は、重量部及び重量%をそれぞれ意味する。

【0050】(合成例1) アクリロイル基、四級アンモニウム塩基、アクリロイル基及びアミノ基を有するオルガノポリシロキサンの構成単位を有する重合体の合成例  
(合成例1-1) 2-エチルヘキシルメタクリレート10部、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート8

0部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、及びメチルエチルケトン300部の混合物を加熱して反応させる際に、65℃昇温時及び65℃昇温時から2時間後に、それぞれ2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を0.6部ずつ添加し、65℃で5時間、80℃で2時間反応させて固形分25%の共重合体を得た。次いで、イソホロンジイソシアネート22.2部、ペンタエリトリールトリアクリレート及びペンタエリトリールテトラアクリレートの混合物(大阪有機化学工業(株)製:ビスコート300、水酸基価131

10

mg KOH/g) 57.1部のそれぞれを25~80℃の温度下で約8時間反応させて得られた付加物を前記固形分25%の共重合体中に添加し、80℃で5時間反応させ、赤外吸収スペクトルで2250 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基の吸収スペクトルが消滅していることを確認して、アクリロイル基を有する固形分35%の共重合体溶液を得た。

20

【0051】次に、得られた共重合体溶液をイソプロパノールで固形分20%になるように希釈した後、クロロ酢酸メチルを52.4部添加し、60℃で8時間攪拌した後、アミノ基含有オルガノポリシロキサン(東芝シリコン(株)製:TSF4700 アミン当量3000)を固形分100部に対し、10部添加し、80℃で3時間反応させ、アクリロイル基と、四級アンモニウム塩基と、アクリロイル基及びアミノ基を有するオルガノポリシロキサンを有するオルガノポリシロキサンの構造単位を有する重合体(X-1)(固形分27%)を得た。

【0052】(合成例1-2) 2-エチルヘキシルメタクリレート30部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、及びN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート60部、メチルエチルケトン200部の混合物を加熱して、65℃昇温時、及び65℃昇温時より2時間後に、それぞれ2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を0.6部ずつ添加し、65℃で5時間、80℃で2時間反応させて固形分33%の共重合体を得た。次いで、イソホロンジイソシアネート22.2部、ペンタエリスリトリールトリアクリレート及びペンタエリスリトリールテトラアクリレートの混合物(大阪有機化学工業(株)製:ビスコート300、水酸基価131

30

mg KOH/g) 57.1部を、25~80℃で約8時間反応させて得られた付加物を前記固形分33%の共重合体中に添加し、80℃で5時間反応させ、赤外吸収スペクトルで2250 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基の吸収スペクトルが消滅したことを確認して、アクリロイル基を有する固形分45%の共重合体溶液を得た。

【0053】次に、得られた固形分45%の共重合体溶液をイソプロピルアルコールで固形分20%になるように希釈した後、塩化メチルを反応系に導入し、50℃で6時間反応し、さらにアミノ基含有オルガノポリシロキサン(東芝シリコン(株)製:TSF4700 アミン

50

当量3000)を固形分100部に対して10部添加した後、80℃で1.5時間反応させ、アクリロイル基、及びアクリロイル基とアミノ基を有するオルガノポリシロキサンの付加物の単位を有する重合体(X-2)(固形分27%)を得た。

【0054】(合成例1-3) 2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、及びN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート90部、メチルエチルケトン200部の混合物を加熱して、65℃昇温時及び65℃昇温時から2時間後に、それぞれ2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を0.6部ずつ添加し、65℃で5時間、80℃で2時間反応させて固形分33%の共重合体を得た。次いで、イソホロンジイソシアネート22.2部と、ペンタエリスリトリールトリアクリレート及びペンタエリスリトリールテトラアクリレートの混合物(大阪有機化学工業(株)製:ビスコート300、水酸基価131 mg KOH/g) 57.1部を、25~80℃で約8時間反応させて得られた付加物を前記固形33%の共重合体に添加し、80℃で5時間反応させ、赤外吸収スペクトルで2250 cm<sup>-1</sup>のイソシアネート基の吸収スペクトルが消滅していることを確認し、側鎖にアクリロイル基を有する固形分45%の共重合体溶液を得た。

【0055】次に、得られた共重合体溶液をイソプロパノールで固形分20%になるように希釈した後、クロロ酢酸メチルを58.9部を添加し、60℃で8時間攪拌した後、アミノ基含有オルガノポリシロキサン(東芝シリコン(株)製:TSF4700 アミン当量3000)を固形分100部に対して10部添加し、80℃で3時間反応させ、アクリロイル基、四級アンモニウム塩基、及びアクリロイル基とアミノ基を有するオルガノポリシロキサンの付加物の単位を有するオルガノポリシロキサンの付加物の単位を有する重合体(X-3)(固形分27%)を得た。

【0056】(合成例2) 側鎖にアクリロイル基単位、四級アンモニウム塩基単位を有する重合体の合成例

2-エチルヘキシルメタクリレート10部、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート80部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10部、及びメチルエチルケトン300部の混合物を加熱して、65℃昇温時及び65℃昇温時より2時間後に、それぞれ2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を0.6部ずつ添加し、65℃で5時間、80℃で2時間反応させて固形分25%の共重合体を得た。次いで、イソホロンジイソシアネート22.2部、ペンタエリスリトリールトリアクリレート及びペンタエリスリトリールテトラアクリレートの混合物(大阪有機化学工業(株)製:ビスコート300、水酸基価131 mg KOH/g) 57.1部を、25~80℃で約8時間反応させて得られた付加物を前記固形分25%の共重合体に添加し、80℃で5時間反

応させ、赤外吸収スペクトルで  $2250\text{ cm}^{-1}$  のイソシアネート基の吸収スペクトルが消滅していることを確認して、側鎖にアクリロイル基を有する固形分 35% の共重合体溶液を得た。

【0057】次に、得られた共重合体溶液をイソプロパノールで固形分 20% になるように希釈した後、クロロ酢酸メチルを 52.4 部添加し、 $60^{\circ}\text{C}$  で 8 時間攪拌し、側鎖にアクリロイル基及び四級アンモニウム塩基を有する重合体 (X-4) (固形分 25%) を得た。

【0058】(合成例 3) 側鎖にアクリロイル基単位を有する重合体の合成例

メチルメタクリレート 90 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 10 部、及びメチルエチルケトン 300 部の混合物を加熱して、 $65^{\circ}\text{C}$  昇温時及び  $65^{\circ}\text{C}$  昇温時から 2 時間後に、それぞれ 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 0.6 部ずつ添加し、 $65^{\circ}\text{C}$  で 5 時間、 $80^{\circ}\text{C}$  で 2 時間反応させて固形分 25% の共重合体を得た。次いで、イソホロンジイソシアネート 22.2 部、ペンタエリスリトールトリアクリレート及びペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物

(大阪有機化学工業 (株) 製: ビスコート 300、水酸\*

\* 基価  $131\text{ mg KOH/g}$ ) 57.1 部を、 $25\sim 80^{\circ}\text{C}$  で約 8 時間反応させて得られた付加物を固形分 25% の前記共重合体に添加し、 $80^{\circ}\text{C}$  で 5 時間反応させ、赤外吸収スペクトルで  $2250\text{ cm}^{-1}$  のイソシアネート基の吸収スペクトルが消滅したことを確認して、側鎖にアクリロイル基を有する共重合体 (固形分 35%) 溶液 (X-5) を得た。

【0059】(実施例 1~11 及び比較例 1~8) 各成分を表 1 に示した割合で均一に配合して、活性エネルギー線硬化性被覆組成物を調製した。各活性エネルギー線硬化性被覆組成物を、ヘイズ値 1.5% の透明な二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム (ダイアホイルヘキスト (株) 製: T600E、 $100\mu\text{m}$  厚) 又は三菱レイヨン製厚さ 2mm の標準的なポリカーボネートシートに、バーコータを用いて乾燥後の膜塗厚が  $3\sim 5\mu\text{m}$  になるように塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$  で 2 分加熱乾燥した。これに対して、出力密度  $120\text{ W/cm}$  の高圧水銀灯を用い、光源下  $10\text{ cm}$  の位置で  $300\text{ mJ/cm}^2$  の紫外線照射を行い、硬化被膜を形成した。

【0060】

【表 1】

	A 成分	B 成分	C 成分	D 成分	その他	塗布基材
実施例 1	DPHA 75	AD-TMP 10	ATM-4E 5	X-1 10		PET
実施例 2	DPHA 75	AD-TMP 10	ATM-4E 5	X-1 10		PC
実施例 3	DPHA 75	PETTA 10	ATM-4E 5	X-1 10		PET
実施例 4	DPHA 75	AD-TMP 10	M101A 5	X-1 10		PET
実施例 5	DPHA 75	AD-TMP 10	ATM-4E 5	X-2 10		PET
実施例 6	DPHA 75	AD-TMP 10	ATM-4E 5	X-2 10		PC
実施例 7	DPHA 75	AD-TMP 10	ATM-4E 5	X-3 10		PET
実施例 8	DPHA 75	AD-TMP 10	ATM-4E 5	X-4 10		PET
実施例 9	DPHA 75	AD-TMP 10	ATM-4E 5	X-5 10		PET
実施例 10	DPHA 50	AD-TMP 7	ATM-4E 4	X-6 10	MEK-ST 29	PET
実施例 11	DPHA 70	AD-TMP 9	ATM-4E 4	X-5 10	mod.TES 6	PET
比較例 1	DPHA 50				MEK-ST 50	PET
比較例 2	DPHA 90			X-2 10		PET
比較例 3	DPHA 100					PET
比較例 4	DPHA 85	AD-TMP 15				PET
比較例 5	DPHA 85		ATM-4E 15			PET
比較例 6	DPHA 85	AD-TMP 10	ATM-4E 5			PET
比較例 7	DPHA 80	AD-TMP 10		X-1 10		PET
比較例 8	DPHA 70	AD-TMP 20		X-1 10		PET

注) いずれも光重合開始剤として、アクリロイル基又はメタクリロイル基を含有する成分 100 部に対してイルガキュア 907 (チバスペシヤリティケミカルズ) を 3 部含む。

DPHA: ジペンタエリスリトールヘキサ/ペンタアクリレート (日本化薬)

AD-TMP: ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート (新中村化学)

ATM-4E: ペンタエリスリトール EO 付加体 (1 分子当たりの EO 単位平均数 = 4)

のテトラアクリレート (新中村化学)

M101A: アロニックス M101A (EO 変性 ( $n=2$ ) フェノールのアクリル酸エステルの高純度品) (東亜合成)

MEK-ST: MEK 溶媒中のオルガノシリカゾル (日産化学)

mod.TES: テトラエトキシシラン/テトラブトキシチタン/アセチルアセトン = 30/1/2 (重量比) の反応混合物

PET: ポリエチレンテレフタレート

PC: ポリカーボネート

【0061】(試験例) 実施例1~11及び比較例1~8で形成した被膜について、透明性、耐摩耗性、耐指紋性、及び帯電防止性(抵抗値で判定)を試験評価した。各試験の評価は下記の方法に従って行った。

1) 透明性

ヘイズ値で評価(JIS K-7105)した。

2) 鉛筆硬度

JIS K-5400記載の試験機法で、太佑機材社製の鉛筆硬度計で評価し、傷が入らないもつとも硬い鉛筆の番手を鉛筆硬度とした。

【0062】3) 耐摩耗性

Calibrase社製CS-10Fの摩耗輪を用い、荷重500gで100回転テーパー摩耗試験を行い、テーパー摩耗試験後のヘイズ値とテーパー摩耗試験前のヘイズ値の差ΔH%で評価した。

4) 耐スチールウール傷つき性

#000のスチールウールを用い、0.4kg荷重で、塗膜表面をこすり、目視で傷が入るまでの回数で評価した。

5) 表面固有抵抗値

評価サンプルを23℃、相対湿度65%の恒温室に24\*

\* 時間放置した後、TR-8601型(タケダリケン製)を用い、印加電圧100V、1分値で測定した。

【0063】6) 耐指紋性

指紋付着性は、直前にJKワイパー150-Sで拭いた親指を垂直に3秒間押しつけ、その際の付着性を目視で相対評価した(基準はΔ。これより付着性小さいものが○、殆ど又は全く付着しないものが◎、付着性大きいものが×)。なお、基準には、比較合成例1で作成したポリマーの0.3%メチルエチルケトン溶液を用い、0.03ミクロン厚でポリエチレンテレフタレートフィルム(フィルムは前記実施例、比較例で使用したものと同一)に塗布し、80℃で2時間キュアリングした後、23℃、相対湿度65%に24時間以上放置したサンプルを用いた。指紋拭き取り性は、上記サンプルを1時間放置した後、JKワイパー150-Sで、3回拭き、完全に拭き取れば○、4~5回で完全に拭き取ればΔ、5回以上拭き取りにかかるか、または拭き取り後も指紋跡が少し残る場合は×とした。結果をまとめて表2に示した。

【0064】

【表2】

	透明性 (H%)	鉛筆硬度	耐摩耗性 (ΔH%)	耐スチールウール性 (回数)	抵抗値 (Ω)	耐指紋性
実施例1	1.5	3H	1.8	150	8x10 <sup>9</sup>	◎
実施例2	0.5	H	1.5	250	5x10 <sup>10</sup>	◎
実施例3	1.5	3H	2.1	80	2x10 <sup>10</sup>	◎
実施例4	1.4	3H	1.9	100	5x10 <sup>9</sup>	◎
実施例5	1.5	3H	1.7	100	1x10 <sup>9</sup>	◎
実施例6	0.6	H	1.4	200	3x10 <sup>10</sup>	◎
実施例7	1.6	3H	2.0	60	6x10 <sup>10</sup>	◎
実施例8	1.5	3H	2.1	50	4x10 <sup>10</sup>	Δ
実施例9	1.6	3H	1.8	50	>10 <sup>10</sup>	Δ
実施例10	1.4	3H	1.4	70	5x10 <sup>10</sup>	○
実施例11	1.4	3H	1.6	60	3x10 <sup>11</sup>	○
比較例1	1.4	2H	2.2	<10	5x10 <sup>10</sup>	Δ
比較例2	1.6	2H	3.2	50	5x10 <sup>9</sup>	○
比較例3	1.4	2H	3.9	<10	>10 <sup>10</sup>	Δ
比較例4	1.4	2H	3.5	<10	>10 <sup>10</sup>	Δ
比較例5	1.4	2H	4.9	<10	>10 <sup>10</sup>	Δ
比較例6	1.6	2H	3.1	<10	>10 <sup>10</sup>	Δ
比較例7	1.6	2H	3.4	30	5x10 <sup>10</sup>	○
比較例8	1.5	2H	3.9	20	3x10 <sup>10</sup>	○

【0065】比較例1は、従来、最も硬度が優れていると考えられていた無機酸化物と多官能アクリレート組成物である。比較例1のように(B)~(D)成分を含まない組成物では耐スチールウール傷つき性が本発明の実施例1~11のいずれよりも劣っていた。また、比較例2のように(B)及び(C)成分を含まない組成物では、耐摩耗性が本発明の実施例1~11のいずれよりも劣っていた。さらに比較例3~6のように、成分(D)

を含まない組成物では、いずれも耐スチールウール傷つき性が成分(D)を含む組成物よりも劣っていた。また比較例7及び8のように(C)のみを含まない組成物では、(A)~(D)成分のすべてを含有する実施例2及び6以外の本発明の実施例のいずれよりも硬度、耐摩耗性及び耐スチールウール性について劣っていた。

【0066】比較例に対して、本発明の実施例1~11は、卓越したレベルの耐摩耗性、硬度(但し、実施例2

及び6を除く)を有し、しかも透明性も良好であった。  
また実施例1～8については、帯電防止性も有している  
ため特に好ましい。さらに実施例1～7は防汚性(耐指  
紋性)にも優れ、特に有用である。

【0067】

\*【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化性被覆組  
成物を用いれば、透明性、硬度(鉛筆硬度)、耐摩耗  
性、及び耐スチールウール硬度に優れた硬化被膜を形成  
することができる。また、同時に高いレベルの帯電防止  
性を付与された被膜を形成することも可能である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターマコード(参考)

C 0 9 D 133/00

C 0 9 D 133/00

// C 0 8 L 101:00

C 0 8 L 101:00

Fターム(参考) 4F006 AA02 AA15 AA17 AA22 AA35  
AA36 AA58 AB24 BA02 DA04  
4J011 AC04 QA07 QA15 QA22 QA23  
QA24 QA25 QA46 QB03 QB16  
QB24 QB25 SA01 SA21 SA31  
SA51 SA64 SA76 SA78 SA84  
UA01 UA03 UA04 VA01 WA07  
4J027 AA02 BA04 BA17 BA24 BA25  
BA26 BA27 BA28 CB04 CC03  
CD08  
4J038 DL032 FA112 FA151 FA152  
FA231 FA232 FA252 FA262  
FA282 HA216 JA23 NA01  
NA05 NA10 NA11 NA20 PA17  
PC08